

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-196157

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

H01L 41/09
B41J 2/045
B41J 2/055
H01L 41/22

(21)Application number : 10-373239

(71)Applicant : UBE IND LTD
SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 28.12.1998

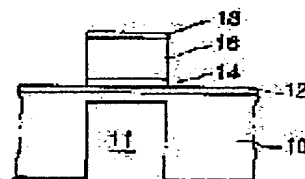
(72)Inventor : HASHIMOTO KAZUO
HASHIMOTO TOMONORI
MURAI MASAMI
NISHIWAKI MANABU

(54) PIEZOELECTRIC DEVICE, MANUFACTURE THEREOF, INK JET HEAD PROVIDED THEREWITH, AND INK JET PRINTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lessen a composition unstable region as much as possible, by a method wherein the composition unstable region that is formed at an initial stage in a process where the composition of the piezoelectric body is formed is specified in thickness when a piezoelectric body is formed through a hydrothermal method.

SOLUTION: A platinum body 12 is formed as a common electrode on a nickel electrocast board 10 provided with an ink cavity. Furthermore, a titanium film 14 is formed on the platinum body 12. The titanium film 14 is made to serve as a base for forming seed crystals when a piezoelectric crystal PZT 16 is separated out through a hydrothermal method and furthermore to enhance the platinum body 12 as a common electrode in adhesion to the piezoelectric layer 16. A composition unstable region in the piezoelectric body 16 is made smaller than 0.1 μm in thickness when a hydrothermal method is utilized, by which a piezoelectric thin film can be lessened in thickness as a whole, so that piezoelectric devices can be formed on a board 10 as enhanced in mounting density. As a result, an actuator such as an ink jet head that is capable of printing data on a printing medium in high density can be formed.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-196157
(P2000-196157A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08	C 2 C 0 5 7
B 4 1 J 2/045		B 4 1 J 3/04	1 0 3 A
2/055		H 0 1 L 41/22	Z
H 0 1 L 41/22			

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-373239	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成10年12月28日 (1998. 12. 28)	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
		(72) 発明者	橋本 和生 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
		(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電体素子、及び圧電体素子の製造方法、並びにこの圧電体素子を用いたインクジェットヘッド、インクジェットプリンタ

(57) 【要約】

【課題】 組成不安定領域を極力低減した圧電体素子を提供する。

【解決手段】 圧電体を水熱法によって基板に形成してなる圧電体素子において、この圧電体のうちその下地となる側に形成される組成不安定領域の厚さを1.0ミクロン以下とする。このために、圧電体の下地の表面粗さRaを5nm以下となるように、下地層を形成するための条件を定める。

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 圧電体を水熱法によって基板に形成してなる圧電体素子において、この圧電体のうちその下地となる側に形成される組成不安定領域の厚さが1.0ミクロン以下であることを特徴とする圧電体素子。
- 【請求項2】 前記基板上に形成された共通電極を備え、この共通電極上に請求項1の圧電体を形成し、さらにこの圧電体上に個別電極を形成してなる圧電体素子。
- 【請求項3】 前記圧電体の下地の表面粗さRaが5nm以下である請求項1または2記載の圧電体素子。
- 【請求項4】 圧電体を水熱法によって基板に形成してなる圧電体素子において、前記圧電体を基板に形成する際の下地の表面粗さRaが5nm以下である圧電体素子。
- 【請求項5】 前記圧電体の下地としてチタン層が形成されてなる請求項3又は4記載の圧電体素子。
- 【請求項6】 前記下地がDCマグネトロンスパッタ法によって形成される請求項3乃至5のいずれか1項記載の圧電体薄膜素子。
- 【請求項7】 スパッタ時の電力密度が $4\text{W}/\text{cm}^2$ 以上である請求項6記載圧電体素子。
- 【請求項8】 前記組成不安定層の厚さが、0.5ミクロン以下である請求項1記載の圧電体素子。
- 【請求項9】 前記組成不安定層の厚さが、0.2ミクロン以下である請求項8記載の圧電体素子。
- 【請求項10】 基板に圧電体のパターンを形成してなる圧電体素子の製造方法において、表面粗さRaが5nm以下になるように、前記圧電体を基板に積層する際の下地を形成する工程をさらに含む圧電体素子の製造方法。
- 【請求項11】 前記下地がチタンから形成されてなる請求項10記載の方法。
- 【請求項12】 前記下地をDCマグネトロンスパッタ法によって、前記スパッタ時の電力密度が $4\text{W}/\text{cm}^2$ 以上になるように、形成した請求項10又は11記載の圧電体素子の製造方法。
- 【請求項13】 請求項1乃至9の何れか1項記載の圧電体素子を変形素子として備えた圧電アクチュエータ。
- 【請求項14】 インクジェット式記録ヘッドである請求項13記載の圧電アクチュエータ。
- 【請求項15】 請求項14記載のインクジェット式記録ヘッドを用いたインクジェットプリンタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電体素子及びこの製造方法に関する。さらに、本発明は、この圧電体素子を用いたインクジェット式記録ヘッド、並びにこのインクジェットヘッドを用いたインクジェット記録式プリンタに関する。

【0002】

【従来の技術】圧電体素子をアクチュエータとして用いたものの一例に、インクリザーバー内のインクを圧電体の変形によって吐出するように構成したインクジェットヘッドがある。このインクジェットヘッドは、プリントされる画像の各ドット毎に区分けされて形成された圧電体と、各ドットの圧電体毎に圧電体を変形させるための電気を供給する電極を備えている。区分けされた圧電体、及び個々の圧電体に対する電極は、半導体製造技術によって高密度に基板上に形成されている。

【0003】インクジェット式プリンタは、このインクジェットヘッドを備えて、コンピュータ装置からの印刷データに基づいて各ドット毎にインクを吐出することにより、所定の文字や絵等の画像を紙などの印刷媒体に印刷するように動作するものである。

【0004】この圧電体薄膜素子は、チタン酸ジルコン酸鉛(以下、「PZT」と称する。)に代表される圧電体を備えている。圧電体は、スパッタ法等物理的気相成長法(PVD)、化学的気相成長法(CVD)、ゾルゲル法、スピコート法等で基板上に成膜され、次いで、700～1000℃での高温熱処理を受けることにより完成される。

【0005】また、最近では、圧電体の薄膜を形成する方法として、200℃以下の低温環境下で圧電体を形成するための反応を進めることができる、いわゆる水熱法(「水熱合成法」ともいう。)を利用することが考えられている。

【0006】この水熱法は、例えば、日本セラミックス協会第15回電子材料研究討論会講演予稿集の「水熱合成法によるPZT結晶膜の作成とその電気特性」(発行日1995年10月2日)に記載されている。

【0007】この水熱法は、チタン金属基板、又はシリコン基板上のチタン下地層の表面にPZTの種結晶を析出させる種結晶形成プロセスと、このPZT種結晶を核としてPZT結晶を析出・成長させる結晶成長プロセスとからなる。すなわち、チタンの上にPZTの種結晶が出来ると、この後の結晶成長プロセスにおいて、この種結晶を核としてPZTの結晶粒が成長する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者が鋭意検討したところ、低温で成膜が可能な水熱法においては、たとえ、圧電体が2成分で形成されるものであっても、圧電体の組成を均一なものに制御することが、次のように困難であることを見出した。

【0009】すなわち、下地層の上に形成されたPZTを厚さ方向に調べると、チタン層上にPZTの組成が均一に成っていない組成不安定領域が下地層側にPZTの析出初期において形成される。組成不安定領域とは、圧電体はその機能を発揮するための組成を備えていない部分や層をいい、この組成不安定領域の上に、PZTが圧電体として機能するための均一組成を持った組成安定領域

域が形成されている。組成不安定領域は組成不均一領域ともいって良く、また、組成安定領域は、組成均一領域といっても良い。

【0010】本発明者の検討によれば、この組成不安定層は、PZTとしては十分に機能しないために、この領域が多いほどPZTの圧電特性が低下する。したがって、この領域があることを考えて所望の特性の圧電体素子を得ようとする、PZTの膜厚を厚くせざるを得ないが、これでは、インクジェットヘッドにおいて要求が高い圧電体素子の高密度化が達成されないという不利益がある。

【0011】そこで、本発明は、組成不安定領域を極力低減した圧電体素子を提供することを目的とする。本発明の他の目的は、この組成不安定領域を低減して圧電特性に優れた圧電体素子を提供することである。本発明のさらに他の目的は、この圧電体素子を用いたインクジェットヘッド、及びインクジェットプリンタを提供することである。本発明のさらに他の目的は、既述の圧電体素子の製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、この目的を達成するために、圧電体素子において、圧電体を水熱法により形成する場合における圧電体の組成形成過程の初期段階で生ずる組成不安定領域の厚さが、1.0ミクロン以下、好ましくは0.5ミクロン以下、さらに好ましくは、0.2ミクロン以下であることを特徴とするものである。

【0013】本発明の好適な形態は、基板上に形成された共通電極層と、共通電極上に形成された圧電体層と、この圧電体層上にさらに形成された個別電極層と、を備えてなる圧電体素子である。

【0014】また、本発明の他の形態は、圧電体の下地の表面粗さRaが5nm以下、好ましくは4.0nm以下であることを特徴とする。この粗さ以下になるように、下地層を基板上に形成する場合の条件を調整する。圧電体の下地の表面粗さがこの範囲内にあることにより、組成不安定領域の厚さを既述のものに制限することが可能となる。

【0015】圧電体層の下地の好適な例は、共通電極上に圧電体薄膜のパターンと同じく形成されたチタン層である。水熱法によれば、このチタン上に圧電体の種結晶を好適に形成することが可能である。

【0016】下地の表面粗さを既述の範囲にするには、下地をDCマグネトロンスパッタ法によって製造することが好ましい。さらに、この際のスパッタ時電力密度は、好適には、 $4\text{W}/\text{cm}^2$ 以上である。

【0017】本発明の他の態様は、さらに、この圧電体素子を圧電アクチュエータとして利用したインクジェットヘッドである。さらに他の態様は、このインクジェットヘッドを備えたインクジェットプリンタである。

【0018】本発明によれば、水熱法を利用した際の圧電体の組成不安定領域を既述の値にすることにより、圧電体薄膜全体の厚さを低減できるので、圧電体素子を高密度化して基板上に形成することができる。この結果、例えば、印刷媒体に高密度で印刷可能なインクジェットヘッドなどのアクチュエータを形成することが可能となる。

【0019】すなわち、本発明によれば、高密度化の観点から圧電体の全体厚を、3ミクロンとした場合、圧電体(PZT)全体厚に対する組成不安定層の厚さの割合を7パーセント以下にすることが可能となる。これに対して従来では、この割合が40パーセントであり高密度化されるべきインクジェットヘッドには、従来の圧電体素子は不十分であった。

【0020】なお、種結晶(結晶核)が基板に形成される際に、基板と圧電体との密着力や結合力を高めるために、基板が圧電体の構成金属元素を含む組成を有するか、あるいは基板上にこの金属からなるコーティングが形成される。本発明の実施に際しては、本願出願時に既に報告されている公知の水熱法が広く適用される。

【0021】

【発明の実施の形態および実施例】次に、本発明の実施形態と実施例を説明する。図1に本発明に係わる圧電体薄膜素子の断面図を示す。この圧電体薄膜素子の構造と製造工程を以下に説明する。まず、インクキャビティ11を有するニッケル電鍍基板10上に共通電極としての白金12を形成する。さらにこの白金上にチタン膜14を形成する。

【0022】このチタン膜14は水熱法によってPZT16の結晶を析出させる際の種結晶を形成するための下地として、さらに、圧電体層16と共通電極である白金との密着性を向上させるために形成される。

【0023】白金からなる共通電極12、すなわち下部電極を0.2ミクロン厚でスパッタ法によって形成する。チタン膜14は、DCマグネトロンスパッタ法によって形成する。チタンの膜厚は0.5ミクロンである。チタンをスパッタするときの電力密度は、 $4\text{W}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは、 $5\text{W}/\text{cm}^2$ 以上、さらに好ましくは、 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 以上である。DCマグネトロンスパッタの他の条件は、次のとおりである。基板加熱温度は摂氏150度、スパッタ圧力は0.4Pa。である次に本発明の実施例について説明する。この実施例は、0.2ミクロン厚のチタンコーティングがなされた基板上に、 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 系の圧電体薄膜結晶を形成することを特徴とするものである。

種結晶の形成

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液50～500mmol/L、 ZrOCl_2 水溶液20～500mmol/L、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液0.01～500mol/LおよびKOH水溶液0.1～8mol/Lを含む混合溶液中に、前記基板が

溶液上部に設置固定され、摂氏120～190度の温度範囲で1～24時間水熱による表面処理を行い、基板面に対して結晶軸が揃った種結晶が基板の上に形成される。

【0024】結晶成長

次いで、このようにして得られたPZT種結晶上に、水熱反応によりPZTの膜を成長させる。この水熱反応で使用する反応溶液は、酢酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、オキシ塩化ジルコニウム ZrOCl_2 水溶液、塩化チタン TiCl_4 水溶液、及び水酸化カリウム KOH 水溶液を混合することによって調整された。

【0025】PZTの種結晶を形成した基板の裏面にフッ素樹脂をコーティングして、150℃の前記反応溶液に投入し、12時間水熱処理を行ったところ、PZT膜が3乃至6 μm の厚さまで成長した。

【0026】次いで、得られたPZT膜16上に金からなる個別電極（上部電極）18を蒸着法とフォトリソグラフィ技術を用いて形成した。この結果、インクキャビティ11上に個別にチタン下地14、チタン下地上に選択的に形成されたPZT14、PZT上に積層された個別電極18のパターンが形成された。

【0027】この圧電体素子において、チタン層形成後のチタン表面の表面粗さを触針式表面粗さ計によって測定した。また、この圧電体素子の比誘電率、圧電ひずみ定数が、30Vの矩形波を圧電素子に印加し、レーザードップラー振動計から変位を測定することによって測定された。

【0028】図2はチタン成膜時の電力密度と、チタン膜の表面粗さ R_a と、圧電歪み定数 d_{31} (pC/N)と、PZTの表面粗さの関係を示す特性表図である。図3は、チタン膜をスパッタする際の電力密度を変えた時のPZTの厚さ方向の組成の変化を示す特性図である。組成はオージェ分析で行い、 Pb 、 Ti 、 Zr のみをしめてある。(1)は、電力密度が $8\text{W}/\text{cm}^2$ の場合であり、(2)は、 $4\text{W}/\text{cm}^2$ の場合である。図3の横軸中「0」とあるのは、基板に形成された下地チタンの最表面を示す。基板としては、ニッケル電鍍基板、シリコン基板など特に限定されない。

【0029】図2から解るように、チタン成膜時の電力密度が高くなれば、チタン膜表面の粗さが小さくなり、PZT膜の表面粗さが改善されて圧電体特性が向上する。このとき、図3から分かるように、下地の成膜時の電力密度が高いほど(図3(1))、PZTの組成が一定に成らない組成不安定層が1ミクロン以下のより小さい範囲に制限することができる。この領域は、圧電体としての機能を十分発揮しない箇所であり、圧電体素子が所望の圧電体歪み特定を発揮しようとする場合、組成不安定層に対してPZTの組成がほぼ均一となっている組成安定層の割合を多くする必要がある。

【0030】組成が均一の領域、すなわち、組成不均一領域の上にあるPZTの部分では、 Pb 、 Ti 、 Zr の

割合が均一であるのに対して、この不均一領域では、圧電体を構成する各元素の割合が一定になっていない。

【0031】したがって、圧電体素子を高密度に形成する場合には、圧電体膜の厚さを薄くしても所望の圧電体特性を発揮させるために、この組成不安定領域（組成不均一領域）をいかに少なくするかが重要である。本発明によれば、この組成不安定領域を少なくすることができることにより、PZTの全体厚を低減して圧電体を高密度化しても優れた圧電特性を備えて圧電体素子を提供することが可能となる。

【0032】次に、本発明が適用される具体的な例について説明する。以上の説明によって得られた圧電体素子をインク吐出用のアクチュエータとして使用したインクジェット式記録ヘッド全体の分解斜視図を図4として示す。

【0033】図4に示すインクジェット式記録ヘッド1は、インクの供給流路が加圧室基板内に形成されるタイプである。同図に示すように、インクジェット式記録ヘッドは主に加圧室基板20A、ノズルユニット2及び基体25から構成される。

【0034】加圧室基板20Aはシリコン単結晶基板上に形成された後、各々に分離される。加圧室基板20Aは複数の短冊状の加圧室21が設けられ、全ての加圧室21にインクを供給するための共通流路23を備える。24は各インク室にインクを供給するための供給口である。加圧室21の間は側壁22により隔てられている。加圧室基板21の基体25側には振動板30A及び圧電体薄膜素子が設けられている。また、各圧電体薄膜素子からの配線はフレキシブルケーブルである配線基板に収束され、基体の外部回路と接続される。

【0035】ノズルプレート10Aは加圧室基板20Aに接合される。ノズルプレートにおける加圧室21に対応する位置にはインク滴を滴出するためのノズル11が形成されている。基体25は金属等の鋼体であり、加圧室基板20Aの取付台となる。

【0036】次に、図4に示した圧電体素子を有するインクジェット式記録ヘッドが使用されるプリンタの構造を図5に説明する。プリンタは、ラインプリンタとして機能可能なように、本体102に、トレイ103、排出口104および各種操作ボタン9が設けられている。さらに本体の内部には、インクジェット式記録ヘッド1、供給機構6、制御回路8が備えられている。

【0037】インクジェット式記録ヘッドは、既述の圧電体素子を備える。このヘッドは特にラインプリンタ用のヘッドであり、供給可能な用紙の幅を覆う長さ形成されている。インクジェット式記録ヘッドは、制御回路から供給される吐出信号に対応して、用紙の幅いっぱい設けられたノズルからインクを吐出可能に構成されている。

【0038】供給機構は、モータ600、ローラ60

1, 602等の機械構造を備えている。モータは、制御回路から供給される駆動信号Sdに対応して回転可能になっている。機械構造は、モータの回転力をローラに伝達可能に構成されている。ローラは、モータの回転力が伝達されると回転するようになっており、回転によりトレイに載置された用紙を引き込み、ヘッドによって印刷可能に供給するようになっている。

【0039】制御回路は、CPU、ROM、RAM、インターフェース回路などを備え、コネクタを介してコンピュータから供給される印字情報に対応させて、駆動信号を供給機構に供給したり、吐出信号をインクジェット式記録ヘッドに供給したりできるようになっている。また、制御回路は操作パネルからの操作信号に対応させて動作モードの設定、リセット処理などが行えるようになっている。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、組成不安定領域を極力低減した圧電体素子を提供することができる。さらに、この組成不安定領域を低減して圧電特性に優れた圧電体素子を提供することができる。またさらに、この圧電体素子を用いてインクの吐出性能に

優れたインクジェットヘッド及びインクジェットプリンタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるインクジェットヘッド(圧電体素子)の断面図である。

【図2】チタン成膜時の電力密度、チタン膜の表面粗さRa、圧電歪み定数d31(pC/N)、そしてPZTの表面粗さの関係を示す特性表図である。

【図3】チタン膜をスパッタする際の電力密度を変えた時のPZTの厚さ方向の組成の変化を示す特性図である。

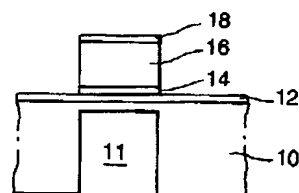
【図4】インクジェット記録ヘッド全体の分解斜視図である。

【図5】インクジェットプリンタの斜視図である。

【符号の説明】

- 11 インクキャピティ
- 10 ニッケル電鍍基板
- 12 共通電極
- 14 チタン膜(下地)
- 16 PZT(圧電体)

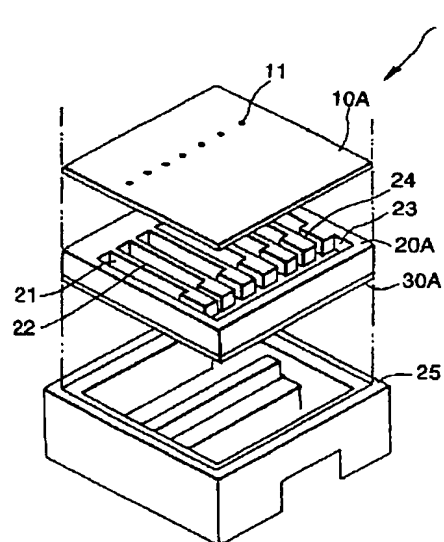
【図1】



【図2】

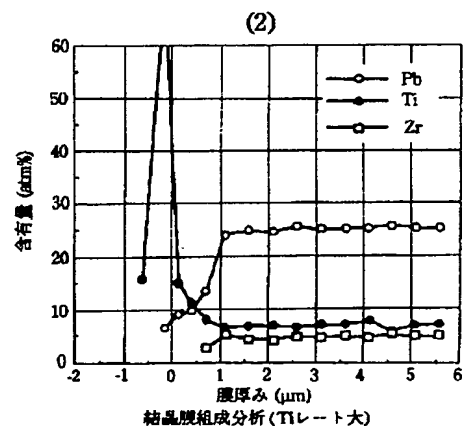
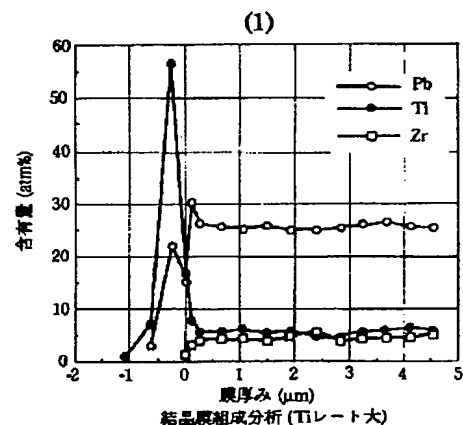
Ti成膜時の電力密度	Ti膜の表面粗さRa	d31 (pC/N)	PZT膜の表面粗さ
4 W/cm ²	4.4 nm	87	980 nm
8	3.2	115	930
16	1.8	121	510

【図4】

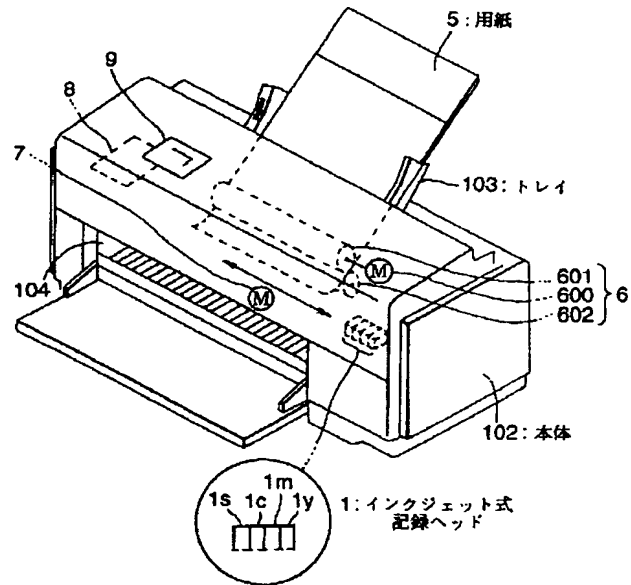


1:インクジェット式記録ヘッド

【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 智仙

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 村井 正己

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 西脇 学

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 2C057 AF23 AF93 AG12 AG44 AG82
AG92 AG93 AP02 AP14 AP52
BA14